原 著 論 文

天然ガス坑井におけるチュービングパイプ防食について

(実験計画法による)

田 中 達 生

Investigation of Inhibition Method of Iron Corrosion in Natural Gas Wells

By

Tatsuo TANAKA

Abstract: In many oil and natural gas fields, there have been many discussions to inhibit Iron Corrosion. Realizing this point early, the author commenced an experiment of this subject and recently successful results have been obtained by using statistic method.

The author reports the results of some measurement on effect of corrosion inhibitor and discusses them in this paper. The final results are shown in section 5 as follows

- 1 The best injection rate of inhibitor can be calculated following equation;

$$Y = (9.04X - 3.61)Z$$

where Y: injection rate of inhibitor l

X: mole fraction of CO_2 %

Z: Production rate $Mm^3/hour$

- 2 The best injection cycle may be shown as follows;

First step any time

Second step 24 hours after first step

Third step a week after second step

Forth step a month after third step

(final injection cycle)

1. 緒 言

石油および天然ガス坑井の鉄管ふ食問題は、従来より諸鉱場で大きな問題となっている。日鉱中条油業所においても昭和43年8月、ガスコンデンセート井のチュービングパイプ(STO-J-UTN: $2\frac{3}{8} \times 4.8$) アブセット部に、直径10mm程の孔のあく事故をおこし、昭和44年の石油技術協会個人講演で防食法等を紹介した。その後、実験計画をたて種々の実験をおこなった結果最終結論を得、現在はルーチンワークとしておこなっているため、ここにふ食原因・防食実験・現状等をまとめて報告する。

2. ふ食状態および原因

ふ食の状態はすでに発表したように、坑口より38mの

地点にふ食開孔部をもち、そのまわり一面の内面点ふ食で、カップ部にはげしく、チュービング中央部には弱い傾向を示していた。ふ食原因を鉄管材質および流体中のふ食成分にしぼって、日本鋼管・富士製鉄等でふ食のはげしい部分およびふ食されていない部分につき分析した結果、両者ともフェライトパーライト組織で組成もほぼ同一とみなすことができ、鉄管の材質からくるものではなく、流体中のふ食成分すなわちこの場合、 CO_2 と H_2O によるものであることが判明した。

管内面に付着していたふ食生成物(No. 1)およびほとんどふ食の起きていないと思われる鉄管部分(No. 2)の分析結果を比較すると、表1のようにになる。また、表1の CO_2 はすべて $FeCO_3$ に、全硫黄はすべて $FeSO_4$ になったものと仮定して、ふ食生成物を考えると表2のようになる。一方、凝縮水の分析結果は表3の通りである。この凝縮水の分析値は、 $150kg/cm^2$ という高

* 日本鉱業株式会社中条油業所

表 1 ふ食生成物化学分析結果 (%)

成分 No.	全 鉄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	全 硫 黄	灼熱減量	全 炭 素
1	40.62	2.76	2.44	29.09	tr.	0.59	tr.	1.05		9.3
2	16.48	9.36	2.97	10.79	tr.	0.78	0.04	1.13	19.87	4.2

註：乾燥は約100℃で行なった。

No.1 の灼熱減量は試料不足のためできなかった。

表 2 ふ食生成物化学分析結果 (%)

成分 No.	FeCO ₃	Fe ₂ O ₃	FeSO ₄ H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	灼熱減量	全 炭 素
1	76.58	2.64	5.01	2.76	2.44	tr.	0.59	tr.	—	9.3
2	28.41	1.15	5.39	9.36	2.97	tr.	0.78	tr.	19.87	4.2

表 3 凝縮水の分析結果 (ppm)

pH	蒸留残サ	SiO ₂	全 硬 度	P アルカリ	M アルカリ	全酸々度	鉍 酸 度	Fe	SO ₄
5.36	787	29.0	54.24	nil	(pH4.8) 128.0	(pH9.0) 99.0	nil	0.67	43.2
Cl	NH ₃	KMnO ₄ 消費量		電 導 度 1,140Ω-cm					
47.1	24.3	185							

註：本表の Fe イオンは他データーよりみてあまりに低すぎ、ある特異点と思われる。但し他の因子は他分析値よりみて大むね信頼がおける。

圧下から大気中にさらしたものの値であるから、高圧下ではこの分析値よりも pH 値がさらに酸性側にずれているものと思われる。

以上の結果より、ふ食の進行を化学式におきなおすと、下式のようになる⁽³⁾。

また、上式に立脚して考えると、炭酸ガスの水への溶解量は温度が低いほど急増するので、坑口付近ほどふ食は強く、とくにカップリング部は、ここでわずかの断熱ぼう張をおこし、温度が下がり、凝縮水の発生が活発になるため強くふ食されるなど、現実のふ食状態とよく一致している。

なお、個人講演でも述べたように、上式の左から右への移行は、凝縮水中に NaCl のある場合、すなわち地層水の付着している坑井では、きわめて弱いことがテストの結果判明している*。その関係を示すと表4のようになる。

* NaCl のある場合は上の化学式と異なる状態で異種のふ食がおこり、この場合、点ふ食ではなく面ふ食となり、トリートニングも異なってくる。

表 4 産出水の NaCl と Fe 濃度の関係 (ppm)

Fe	250	143	15	0.46
NaCl	50	150	2.48×10^3	1.83×10^3

3. 防食法および実験計画

この種のふ食は、米国・台湾などで、かなりその例をみることができる⁽³⁾⁽⁵⁾。著者自身昭和43年、Gulf Oil Corp. のいくつかのガス田を調査した時も、この種のふ食でなやんでいる技術者と数名あっているので、それら技術者とディスカッションした結果、この種のふ食は、鉄管表面のコーティング法を利用することが最良との結論を得、アミンを主成分とする薬品圧入を利用することとし、試験に入った。なお古くからこの種のふ食は CO₂ 濃度、water cut量、坑内圧力および産出流体の流速と相関関係にあるらしいといわれており、いくつかの文献⁽⁷⁾に下記の報告をみるととができる。

坑内圧力×CO₂ % = 7 psi 以下 ふ食なし

坑内圧力×CO₂ % = 7~30 psi 以下 ふ食の危険あり

坑内圧力×CO₂ % = 30 psi 以下 ふ食あり

圧入薬品は当所のガス成分が米国の場合とよく似てい

図1 圧入坑井廻り配置図

る点より、Tretolite 社の K-152 を使用することとした。ただし日本ではK-152はブレンドされておらず、同種のK-157を製油所むけにブレンドし販売しているので、価格面などより初期の実験はK-157でおこなったが、これはエマルジョントラブルを発生し、現在はK-152を直輸入して使用している。なお個人講演時の使用薬品はK-157であった。

実験は、以下に述べる手順で図1に示すような方法をとった。

- 実験手順
1. 薬品圧入前に生産水中の全鉄を測定する。
 2. 坑井を密閉する。
 3. 薬品を圧入し、24時間放置する。
 4. 生産を再開して全鉄測定し、
1.の全鉄と比較する。

薬品が坑底まで達するのは約10時間程度であるが、安全をみて手順3をとった。また手順4に示したように、実験効果のチェックは、薬品圧入前と圧入後の生産水中の全鉄量を鉄分析法⁽⁴⁾に従い測定した。

実験計画は

1. 薬品の効力テスト
 2. 薬量と時間の有意差テスト
 3. 坑井別と時間の有意差テスト
- の3通りをおこない、5.に述べる作業標準をもとめるこ

とに目的をおいた。なお生産量は計画1, 2, 3とも3,000 m³/hourで統一した。

4. 実験結果

計画1：詳細は個人講演で述べているので紙面の都合上略し結論のみを記すと、坑井はNK-14号井をとり、昭和44年4月より6月まで4回おこない、次の結論を得た。

- (1) この薬品の効果は十分期待水準に達している。
- (2) しかし鉄管面のコーティングによる防食なので、時間とともにその効果はうすれる。

計画2：計画1の結論(2)より薬量と時間の関係をあきらかにする必要が生じ、母数模型によるくりかえしのある2元配置をとって、実験をおこなった⁽¹⁾⁽²⁾。なお要因は前記したように、薬量および時間である。テスト結果は表5に示す通りで、これの繰り返しのある2元配置による分散分析の結果は、表6の通りである。表6よりわかるように、A, Bはむしろのこ交互作用A×Bも有意と出た。そこで、母平均の推定をおこなった結果、表7の通りとなり、薬量としては38 l、圧入後10時間位の所に最良点があることが判明した。

計画3：計画(2)より最適の圧入薬量が判明したので、次に坑井別に差があるかを知るため、要因を坑井と時間にとり、同様にくり返しのある2元配置で実験をおこな

表 5 K-152圧入試験結果（実験計画 2）

（生産ガス量3,000m³/hour）

時 間 葉 量		A ₁ 5 H	A ₂ 10H	A ₃ 24H	A ₄ 2 D	A ₅ 4 D	A ₆ 7 D	A ₇ 15D	備 考
B ₁	3 Gal (11 l)	0.500	0.500	0.500	0.167	0.667	0.667	0.833	NK
		0.667	0.667	0.500	0.167	0.667	0.667	0.833	26
B ₂	5 Gal (19 l)	0.857	0.714	0.714	0.857	0.857	0.857	0.857	NK
		0.857	0.714	0.714	0.857	0.857	0.857	0.857	15
B ₃	10Gal (38 l)	0.500	0.167	0.250	0.500	0.500	0.500	0.500	NK
		0.500	0.167	0.250	0.500	0.500	0.500	0.500	24
B ₄	15Gal (57 l)	0.533	0.667	0.267	0.400	0.533	0.667	0.533	NK
		0.533	0.667	0.267	0.400	0.533	0.800	0.667	14

註：1 表内の数値は薬品圧入後と圧入前の全鉄イオンの比率である。
2 圧入薬量はK-152の量のみ記してあるが、実圧入液はコンデンセートとK-152の比率を3：1としてある。

表 6 くりかえしのある二元配置による分散分析表
（実験計画 2）

	S	φ	V	F ₀	F
A	2353.8	6	860	51.1**	2.45 3.53
B	11880.2	3	3960	235.2**	2.95 4.57
A×B	6026.4	8	334.8	19.9**	2.0 2.7
E	471.5	28	16.84		

註：母数模型によった。

表 7 母平均の推定（実験計画 2）

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	平均
B ₁	58.5	58.5	50	17	67	67	83	57.3
B ₂	86	71	71	86	86	86	86	81.8
B ₃	50	17	25	50	50	50	50	41.7
B ₄	53	67	27	40	53	73.5	60	53.4
平 均	61.9	53.4	43.2	58.2	64	69.3	69.8	

った。

その結果は表 8, 9, 10に示す通りである。すなわち、非常に不都合なことに、交互作用もふくめ、坑井別にも有意差があると出た。ただ、ここで注目すべきは、期間要因の最低が、さきの10 hr にくらべ4 day と出た点である。すなわち薬品圧入によるコーディング法は、一度薬品圧入をしたら、その後その効果は減少するとはいえ、少量でかなり続くため、2度目からの圧入周期は1度目のそれよりかなり長くなるものと思われる。一方上記性質により、これ以上要因を3, 4と多くして、分散分析をおこなっても初期条件が異なり、あまりよい実験

表 8 K-152圧入試験結果（実験計画 3）

（圧入薬量38l 生産ガス量3,000m³/hour）

時間 坑井	A ₁ 5H	A ₂ 10H	A ₃ 24H	A ₄ 2D	A ₅ 4D	A ₆ 7D	A ₇ 15D
B ₁ NK-14	0.833	0.833	0.666	0.500	0.250	0.500	0.750
	0.833	0.833	0.666	0.500	0.250	0.500	0.750
B ₂ NK-15	0.714	0.571	0.284	0.429	0.429	0.571	0.714
	0.714	0.571	0.284	0.429	0.429	0.571	0.714
B ₃ NK-26	0.800	0.800	0.600	0.600	0.400	0.400	0.800
	0.800	0.800	0.600	0.600	0.400	0.400	0.800

註：表内数値・薬量比率は全て表 5 と同じ

表 9 くりかえしのある二元配置による分散分析表
（実験計画 3）

	S	φ	V	F ₀	F
A	9221	6	1537	403.4**	2.57 3.81
B	681	2	340.5	89.4**	3.47 5.78
A×B	3340	12	278.3	73.0**	2.25 3.17
E	80	21	3.81		

表10 母平均の推定（実験計画 3）

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	平均
B ₁	83	83	67	50	25	50	75	61.9
B ₂	71	57	28	43	43	64	71	53.9
B ₃	80	80	60	60	40	40	80	62.9
平 均	78	73.3	51.7	51.0	36.0	51.3	75.3	

成果が得られないことが推論される。

5. 考察および最適ルーチンワーク

前述した実験より、薬量としては38 lがよく、圧入周期は第1回目、第2回目と、少しずつのばしていくことがよいことが判明したが、坑井別に有意差が出た点に問題がある。そこで、各実験井の CO₂ 濃度を調べると、それぞれ表8の第1段より、2.33%、1.80%、2.43%となっており、分散分析を CO₂ でやりなおすと、坑井別には差がなく CO₂ 濃度に差があることが判明する。そこで、実験計画(2)、(3)をまとめてみると、表5の第4段の実験坑井が NK 14 となっている点より、2.33~2.43 程度の高い CO₂ をもつ坑井には、38 l ではなく57 l 程度圧入する方がよいことが推論される。ここで、実験計画(1)のデーターおよびランニングコストを考えにいくと、最適ルーチンワークは下記ようになる。なおコスト面はすでに発表済みの K-157 と大差なく、1 ドラム(200 l) 約58,000円である。

最適一チン

1. 圧入前に圧入予定井の坑井水をサンプリングし全鉄を測定する。

2. 坑井を密閉し薬品を圧入する。

圧入薬品量は CO₂ および生産量により下式より算出する。

$$Y = (9.04X - 3.61)Z^*$$

Y 圧入薬品量 l

X CO₂ 濃度 %

Z 生産量 mm³/hour

なお実際の圧入液は薬品 Y l に対し、3 Y l のコンデンセートを混入し、4 Y l として圧入する（これは圧入薬品の性質によるもので、メーカーの実験値によった）。ただし回収薬品のある時は別の手順により圧入液を調製する（略）。

3. 24時間坑井を密閉のまま放置する。

4. 次の圧入時期がくるまで生産を続ける。

圧入周期は1坑井あたり次のサイクルを最良とする。

(1) 第1圧入時期 随時

(2) 第2圧入時期 第1圧入時期より24時間

(3) 第3圧入時期 第2圧入時期より1週間

(4) 第4圧入時期 第3圧入時期より1カ月（最終圧入サイクル）

ただし第4圧入時期がきても鉄イオン濃度が50 ppm をこさない坑井に関しては、適宜分析をおこないサイクルを長くすることができる。しかしこの場合でも最終サ

イクルは3カ月までとする。

注：坑内圧力90ksc 以下、および、付随水中の NaCl が2,000 ppm 以上の坑井に関しては、この種のふ食はないとみなして圧入をしなくてもよい**。

なお中条油業所においては、上述のルーチンで約1年薬品圧入をおこなっているが、現在のところふ食問題は一切発生していないことを報告しておく。

補足：表7の母平均推定より、3,000 m³/hour の生産量での最適薬品圧入量は38 l と推定できる。また Tretolite 等の報告⁽⁶⁾によると、この種のふ食の進行状況は生産量とおおむね直線関係にあると述べている。故に生産量1,000m³/hour あたりの最適薬品圧入量は12.67 l となる。

一方考察の項でも述べたように、実験計画(3)より本ふ食は CO₂ 濃度により有意差があることがわかっている。しかし不幸なことに、圧入回数にも有意差があることが判明しているので、CO₂ 濃度と最適薬品圧入量との関係を再度同一実験状態で実験することができない。そこで表7にたちかえて、両者の関係を推定せざるをえない。すなわち表7より2番目に適性な薬品圧入量を見ると57 l となっている。母平均41.7の坑井の CO₂ 濃度は1.8%であり、2番目の適性量である母平均53.4の坑井の CO₂ 濃度は25%であるという点より、直接的に CO₂ 濃度差によるそれぞれの適性薬品圧入量をきめることは、多少異論もあると思うが、本実験の全体的な効果を考える時、現場的には十分に信頼にたえる式を定めることができる。故に CO₂ 濃度2.5%の時の最適圧入薬品量を57 l と推定する。これも生産量3,000m³/hourの時の実験値であるので、1,000m³ 当りになおすと19 l となる。よって最適薬品圧入量は CO₂ 濃度1.8%の時、生産量1,000m³/hour 当り12.67 l、CO₂ 濃度2.5%の時同様に19 l となる。これを式化すると、本論中に記した下式となる。

$$Y = (9.04X - 3.61)Z$$

参考文献

- (1) 日科技連編：統計理論，日科技連
- (2) 石川肇，他：初等実験計画法テキスト，日科技連
- (3) 田中達生：米国における天然ガス工学および石油工学，日経国外留学報告書
- (4) 岩田栄一：工業用水試験方法解説，栗田工業
- (5) C.A.H. Van Wolzagen Kuhr: Unity of Anaerobic and Aerobic Iron Corrosion Process in the Soil, *National Association of Corrosion Engineers* Vol. 17, 1961
- (6) Petrolite Corporation: Corrosion Inhibitor for Petroleum Producers
- (7) J.I. Bregman: Corrosion Inhibitors, The Macmillan Co. 1963.

* 補足参照。

**NaCl 濃度が非常に高い場合、異種の鉄管ふ食がおこる可能性があるので、他のトリートメントを考慮する必要がある。